

3/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO
PN - JP8217575 A 19960827
AP - JP19950027119 19950215
PA - NISSAN MOTOR CO LTD
IN - SAKAI MIKIO; IKEDA HIROHIDE
I - C04B41/87 ; F02K9/97
SI - C23C30/00
TI - CARBONACEOUS MEMBER AND METHOD FOR COATING SURFACE
AB - PURPOSE: To ensure superior corrosion resistance by coating the desired surface of a carbonaceous member with a surface coating film based on HfB2 and/or ZrB2 by applying a mixture of HfO2 and/or ZrO2 , with B4 C and firing it.
- CONSTITUTION: A powdery mixture of about 95-50 pts.wt. HfO2 powder and/or ZrO2 powder with about 5-50 pts.wt. B4 C powder is dispersed in an org. solvent such as ethanol. The resultant dispersion liq. is applied to a carbonaceous member of a graphite or carbon fiber reinforced carbon material, etc., by means of a spray gun, etc., and it is dried and fired at about 2,150-2,700 deg.C in an inert gaseous atmosphere to coat the desired surface of the member with a surface coating film based on HfB2 and/or ZrB2 . A carbonaceous member having superior durability such as a rocket nozzle is obtd.
ABV - 199612
ABD - 19961226

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217575

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 41/87
F 0 2 K 9/97
// C 2 3 C 30/00

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 4 B 41/87
F 0 2 K 9/97
C 2 3 C 30/00

技術表示箇所

U

A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-27119

(22)出願日 平成7年(1995)2月15日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 酒 井 幹 雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 池 田 博 英

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

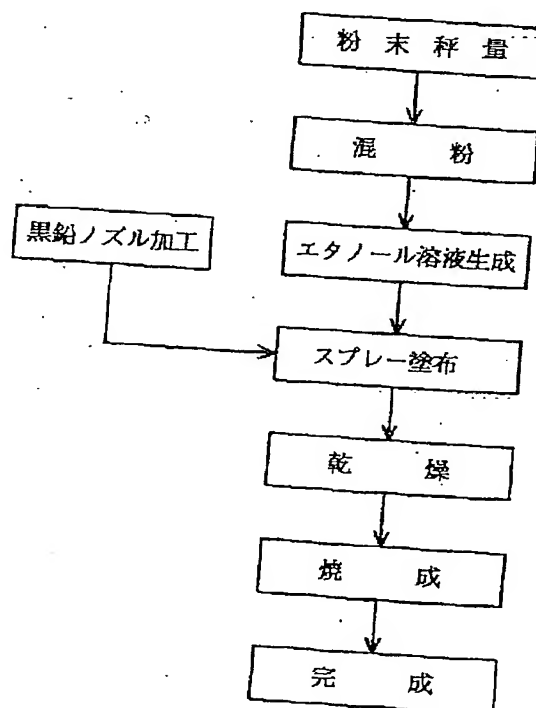
(74)代理人 弁理士 小塩 豊

(54)【発明の名称】 炭素質部材および表面被覆方法

(57)【要約】

【目的】 耐食性(耐エロージョン性)を向上させるために被覆したHfB₂、ZrB₂主体の表面皮膜の炭素質部材表面での接合強度が高く、割れや剥離が簡単に生じがたい炭素質部材の表面被覆方法を提供する。

【構成】 炭素質部材(黒鉛ノズル)の所要表面に、酸化ハフニウム(HfO₂)および/または酸化ジルコニウム(ZrO₂)と炭化硼素(B₄C)との混合粉末をスプレー塗布したのち、乾燥および焼成して、炭素質部材(黒鉛ノズル)の所要表面に、二硼化ハフニウム(HfB₂)および/または二硼化ジルコニウム(ZrB₂)を主体とし、その他炭化ハフニウム(HfC)および/または炭化ジルコニウム(ZrC)等を含む表面皮膜を被覆する表面被覆方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および二硼化ジルコニウム (ZrB_2) のうち少なくともいずれかを主体とする表面皮膜が被覆されていることを特徴とする炭素質部材。

【請求項2】 炭素質部材が黒鉛よりなる請求項1に記載の炭素質部材。

【請求項3】 炭素質部材が炭素繊維／炭素よりなる請求項1に記載の炭素質部材。

【請求項4】 炭素質部材がロケットのノズルであり、ノズルの内面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および二硼化ジルコニウム (ZrB_2) のうち少なくともいずれかを主体とする表面皮膜が被覆されている請求項1ないし3のいずれかに記載の炭素質部材。

【請求項5】 炭素質部材の所要表面で、酸化ハフニウム (HfO_2) および／または酸化ジルコニウム (ZrO_2) と炭化硼素 (B_4C) とを反応させて、炭素質部材の所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とする表面皮膜を被覆することを特徴とする表面被覆方法。

【請求項6】 炭素質部材の所要表面に、酸化ハフニウム (HfO_2) および／または酸化ジルコニウム (ZrO_2) と炭化硼素 (B_4C) との混合物を塗布したのち、焼成して、炭素質部材の所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とする表面皮膜を被覆する請求項5に記載の表面被覆方法。

【請求項7】 炭素質部材がロケットのノズルであり、ノズルの内面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とする表面皮膜を被覆する請求項5または6に記載の表面被覆方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ロケットのノズルや燃焼室その他の部材を構成する炭素質部材の改良に係わり、また、ロケットのノズルや燃焼室その他の耐熱・耐食性が要求される部位・部品の素材として利用される炭素質部材の耐熱・耐食性をさらに向上させるのに好適な表面被覆方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えば、ロケットの燃焼室やノズルなどの素材として、耐熱性に優れた黒鉛（炭素繊維／炭素複合材である場合を含む。）が使用されており、その耐食性（耐エロージョン性）を向上させるために、各種の表面被覆が施されている場合が多い。

【0003】 この表面被覆の一例としては、例えば、黒鉛ノズルの内面に、酸化ジルコニウム (ZrO_2 、融点：約2700℃) や酸化アルミニウム (Al_2O_3 、融点：約2050℃) などの酸化物セラミックスをプラ

ズマ溶射、レーザ加熱、スパッタリングなどによってコーティングする方法があった。

【0004】 また、他の一例としては、例えば、黒鉛ノズルの内面に、炭化ジルコニウム (ZrC 、融点：約3540℃)、炭化チタン (TiC 、融点：約3180℃) などの炭化物セラミックスをCVD（化学的蒸着法）などによってコーティングする方法があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来の表面被覆では、基材である黒鉛の上に表面皮膜が堆積付着して形成されているだけのものとなっているため、基材と表面皮膜との間の接合強度がかなり低く、そのため、衝撃が付加された場合に剥離を生じるおそれが多分にあるという問題点があった。

【0006】 また、ノズルの素材である黒鉛（熱膨張係数は約 $4.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）と、表面皮膜である酸化ジルコニウム（熱膨張係数は約 $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）、酸化アルミニウム（熱膨張係数は約 $8.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）、炭化ジルコニウム（熱膨張係数は約 $6.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）、炭化チタン（熱膨張係数は約 $7.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）とでは、熱膨張係数の差が大きいいため、例えば、急速に加熱されたときには、熱膨張量の激激な違いによって、表面皮膜が割れたり、あるいは、上記したごとく接合強度が低いことも加わって、剥離を生じたりすることがあるという問題点があった。

【0007】 さらに、酸化ジルコニウム（融点：約2700℃）や酸化アルミニウム（融点：約2070℃）は融点が比較的低いことから、ロケットの燃焼ガス（温度約3000℃）によって熔融するという問題点があった。

【0008】

【発明の目的】 本発明は、このような従来の課題にかんがみてなされたものであって、耐熱性および耐食性（耐エロージョン性）に優れた炭素質部材を提供することを目的としており、かつまた、耐食性（耐エロージョン性）を向上させるために被覆した表面皮膜の基材に対する接合強度が高く、機械的な衝撃や熱的な衝撃に対しても割れや剥離などの不具合が生じがたい表面被覆方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明に係わる炭素質部材は、請求項1に記載しているように、所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および二硼化ジルコニウム (ZrB_2) のうち少なくともいずれかを主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜が被覆されている構成としたことを特徴としている。

【0010】 そして、本発明に係わる炭素質部材の実施態様においては、請求項2に記載しているように、炭素質部材が黒鉛よりなるものとしたり、請求項3に記載し

ているように、炭素質部材が炭素繊維／炭素よりなるものとしたりすることができ、同じく実施態様においては、請求項4に記載しているように、炭素質部材がロケットのノズルであり、ノズルの内面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および二硼化ジルコニウム (ZrB_2) のうち少なくともいずれかを主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜が被覆されているものとしたりすることができる。

【0011】また、本発明に係わる表面被覆方法は、請求項5に記載しているように、炭素質部材の所要表面で、酸化ハフニウム (HfO_2) および／または酸化ジルコニウム (ZrO_2) と炭化硼素 (B_4C) とを反応させ、あるいは場合によっては、ハフニウム (Hf) および／またはジルコニウム (Zr) と炭化硼素 (B_4C) とを反応させて、炭素質部材の所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜を被覆するようにしたことを特徴としている。

【0012】そして、本発明に係わる表面被覆方法の実施態様においては、請求項6に記載しているように、炭素質部材の所要表面に、酸化ハフニウム (HfO_2) および／または酸化ジルコニウム (ZrO_2) と炭化硼素 (B_4C) との混合物を塗布したのち、あるいは場合によっては、ハフニウム (Hf) および／またはジルコニウム (Zr) と炭化硼素 (B_4C) との混合物を塗布したのち、焼成して、炭素質部材の所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜を被覆するようになることができる。

【0013】また、同じく、本発明に係わる表面被覆方法の実施態様においては、請求項7に記載しているように、炭素質部材がロケットのノズルであり、ノズルの内面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜を被覆するようになることができる。

【0014】

【発明の作用】本発明に係わる炭素質部材は、請求項1に記載しているように、所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および二硼化ジルコニウム (ZrB_2) のうち少なくともいずれかを主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜が被覆されているものとしているので、基材および表面皮膜の耐熱性に優れていて共に、耐食性 (耐エロージョン性) にも優れ、しかも、表面皮膜に割れや剥離などの不具合が生じがたい高品質の炭素質部材となる。

【0015】すなわち、二硼化ハフニウム (HfB_2) は、融点が約3380℃と著しく高く、耐熱性に優れていて高温の燃焼ガス (約3000℃) に接触しても熔融を生じることがないと共に、耐酸化抵抗性にも著しく優れており、この二硼化ハフニウムの熱膨張係数は約 $5.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であって、黒鉛の熱膨張係数 (約 $4.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) と大きな差がないため、急速加熱もしくは急速冷却されたときでも、熱膨張量もしくは熱収縮量の違いはあまり大きくならないため、この二硼化ハフニウムを主体とする表面皮膜が割れたり剥離したりしがたいものとなる。

【0016】また、二硼化ジルコニウム (ZrB_2) も融点が約3245℃と著しく高く、耐熱性に優れていて高温の燃焼ガスに接触しても熔融を生じることがないと共に、耐酸化抵抗性、耐腐食抵抗性にも著しく優れており、この二硼化ハフニウムの熱膨張係数は約 $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であって、黒鉛の熱膨張係数 (約 $4.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) と大きな差がないため、急速加熱もしくは急速冷却されたときでも、熱膨張量もしくは熱収縮量の違いはあまり大きくならないため、この二硼化ジルコニウムを主体とする表面皮膜が割れたり剥離したりしがたいものとなる。

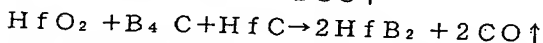
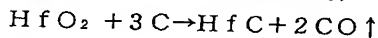
【0017】本発明に係わる炭素質部材の実施態様においては、請求項2に記載しているように、炭素質部材が黒鉛よりなるものとしたり、請求項3に記載しているように、炭素質部材が炭素繊維／炭素よりなるものとしたりしており、これによって、黒鉛や炭素繊維／炭素よりなる部材 (部品、製品およびそれらの素材等) の耐食性 (耐エロージョン性) がより一層向上したものとなる。

【0018】また、請求項4に記載しているように、炭素質部材がロケットのノズルであり、あるいは燃焼室であって、ノズルや燃焼室の内面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および二硼化ジルコニウム (ZrB_2) のうち少なくともいずれかを主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜が被覆されているものとすることによって、ロケットのノズルや燃焼室の耐食性 (耐エロージョン性) がより一層向上したものとなる。

【0019】また、本発明に係わる表面被覆方法は、請求項5に記載しているように、炭素質部材の所要表面で、酸化ハフニウム (HfO_2) および／または酸化ジルコニウム (ZrO_2) と炭化硼素 (B_4C) とを、あるいは場合によっては、ハフニウム (Hf) および／またはジルコニウム (Zr) と炭化硼素 (B_4C) とを反応させて、炭素質部材の所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜を被覆するようにしているため、炭素質部材の所要表面で、二硼化ハフニウムおよび／または二硼化ジルコニウムを主体

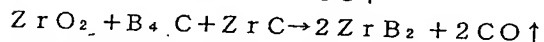
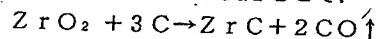
とする成分がコーティングにより単に堆積して表面皮膜を形成しているのではなく、二硼化ハフニウムおよび／または二硼化ジルコニウムを主体とする表面皮膜は基材である炭素質材料と冶金的に接合しており、炭素質部材の内部に二硼化ハフニウムおよび／または二硼化ジルコニウム、さらには炭化ハフニウムおよび／または炭化ジルコニウム等が深く浸透していることから、基材と表面皮膜との間の接合強度が著しく高いものとなっており、機械的衝撃や熱的衝撃によっても表面皮膜が基材表面から簡単に剥離しがたいものとなっている。

【0020】すなわち、本発明に係わる表面被覆方法では、単に二硼化ハフニウムを直接コーティングするのではなく、酸化ハフニウム (HfO_2) を高温において炭化硼素 (B_4C) と反応させて、



なる反応を生じさせることによって、炭素質部材の表面に二硼化ハフニウム (HfB_2 、融点：約3380℃) や炭化ハフニウム (HfC 、融点：約3890℃) を生成させるようにしており、二硼化ハフニウムを主体とする皮膜と基材とは冶金的に接合していて、基材の内部に二硼化ハフニウム等が深く浸透しているため、表面皮膜の接合強度が著しく高いものとなる。

【0021】また、本発明に係わる表面被覆方法では、単に二硼化ジルコニウムを直接コーティングするのではなく、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を高温において炭化硼素 (B_4C) と反応させて、



なる反応を生じさせることによって、炭素質部材の表面に二硼化ジルコニウム (ZrB_2 、融点：約3245℃) や炭化ジルコニウム (ZrC 、融点：約3540℃) を生成させるようにしており、二硼化ジルコニウムを主体とする皮膜と基材とは冶金的に接合していて、基材の内部に二硼化ジルコニウム等が深く浸透しているため、表面皮膜の接合強度が著しく高いものとなる。

【0022】本発明に係わる表面被覆方法の実施態様においては、請求項6に記載しているように、炭素質部材の所要表面に、酸化ハフニウム (HfO_2) および／または酸化ジルコニウム (ZrO_2) と炭化硼素 (B_4C) との混合物を塗布したのち、あるいは場合によっては、ハフニウム (Hf) および／またはジルコニウム (Zr) と炭化硼素 (B_4C) との混合物を塗布したのち、焼成して、炭素質部材の所要表面に、二硼化ハフニウム (HfB_2) および／または二硼化ジルコニウム (ZrB_2) を主体とし、その他炭化ハフニウム (HfC)、炭化ジルコニウム (ZrC) 等を含む表面皮膜を被覆するようにしているため、著しく簡便な方法によって、炭素質部材の表面に、二硼化ハフニウムおよび／または二硼化ジルコニウムを主体とする皮膜が生成される

こととなり、しかも、この表面皮膜は基材表面から深く浸透して冶金的に接合したものとなっているため、接合強度が著しく高く、剥離を生じがたいものとなっており、請求項7に記載しているように、ロケットのノズルや燃焼室あるいは飛翔体のリーディングエッジなどにおける耐熱、耐酸化、耐食性が著しく向上したものになると共に、表面皮膜の割れや剥離が生じがたいものとなる。

【0023】

10 【実施例】この実施例では、図1に示す工程に従って、炭素質部材としての黒鉛ノズルの内面に表面被覆を行った場合について示す。

【0024】まず、二酸化ハフニウム (HfO_2) 粉末を95～50重量部と、炭化硼素 (B_4C) 粉末を5～50重量部とをそれぞれ秤量し、これらを混粉して二酸化ハフニウム粉末と炭化硼素粉末との配合比が異なる混合粉末を得たのち、有機溶剤であるエタノール中に混合粉末を分散させることによって $\text{HfO}_2 + \text{B}_4\text{C}$ 溶液を調製し、図2に示すように、この $\text{HfO}_2 + \text{B}_4\text{C}$ 溶液1をスプレーガン2の中に収容した状態とした。

【0025】一方、黒鉛ノズル3を加工したのち、黒鉛ノズル3の内面に、スプレーガン2より $\text{HfO}_2 + \text{B}_4\text{C}$ 溶液1を噴霧流1aとして吹き付けることによって、黒鉛ノズル3の内面に $\text{HfO}_2 + \text{B}_4\text{C}$ 粉末4をスプレー塗布した。

【0026】次いで、乾燥を行ったのち、図3に示すように、ヒータ5をそなえた焼成炉6内に黒鉛ノズル3を収容し、1気圧のArガス雰囲気中で、2150～2700℃において約1時間の焼成を行った。

30 【0027】そして、炭化硼素の配合割合を酸化ハフニウム粉末77重量部に対し23重量部とし、焼成温度を2600℃×1時間として表面被覆を行った黒鉛ノズルについて、表面皮膜最表面のX線回折を行ったところ、図4に示すように、最表面は二硼化ハフニウム (融点：約3380℃) となっていた。

【0028】また、表面皮膜中間部のX線回折を行ったところ、図5に示すように、中間部は二硼化ハフニウム (融点：約3380℃) と炭化ハフニウム (融点：約3890℃) とが混在するものとなっていた。

40 【0029】さらに、表面皮膜の光学顕微鏡観察を行ったところ、図6に示す結果が得られ、図6に示すように、黒鉛ノズル(C)の表面に、下層より順次、 HfC + C層、 $\text{HfB}_2 + \text{HfC}$ 層、 HfB_2 層よりなる厚さ約20～40μmの表面皮膜が形成されていた。

【0030】さらにまた、酸化ハフニウム (HfO_2) 粉末と炭化硼素 (B_4C) 粉末との配合比と、焼成温度とによる表面皮膜の接合状況への影響を調べたところ、図7に示す結果であり、混合粉末中の炭化硼素 (B_4C) の配合量が20～35重量%でかつ焼成温度が2400～2700℃近辺で接合強度が十分良好である表

面皮膜を形成させることが可能であった。

【0031】上記した実施例では、黒鉛ノズルの表面に二硼化ハフニウム主体とする皮膜を生成させた場合を示したが、二硼化ジルコニウムを主体とする皮膜を生成させる場合についてもほぼ同様に実施することができる。

【0032】次に、黒鉛質炭素部材（表面被覆なし）と、黒鉛質炭素部材の表面に従来例のSiC被覆を形成したものと、SiC被覆に対し同じく従来公知のテトラエチルオルトシリケート含浸処理（TEOS処理）を施*

*したものと、本発明に従って表面にHfB₂主体の皮膜を形成して被覆したものと、同じく本発明に従って表面にZrB₂主体の皮膜を形成して被覆したものについて、大気中バーナー加熱およびレーザー加熱を行って各々の耐熱性を評価したところ、表1に示す結果であった。

【0033】

【表1】

複合材料 の被覆条件	加熱条件			
	1600℃×10分 大気中バーナー加熱	1800℃×1分 大気中バーナー加熱	1800℃×10分 大気中バーナー加熱	2000℃×10分 大気中バーナー加熱
複合材料無被覆	$8.0 \times 10^2 \text{ g/m}^2$	使用不能	使用不能	使用不能
SiC被覆	$4.2 \times 10 \text{ g/m}^2$ (13 μm)	$2.4 \times 10^3 \text{ g/m}^2$ (750 μm)	使用不能	使用不能
SiC被覆+TEOS処理	3 g/m^2 (0.9 μm)	$2.0 \times 10^2 \text{ g/m}^2$ (60 μm)	$2.0 \times 10^3 \text{ g/m}^2$ (600 μm)	使用不能
HfB ₂ 被覆	酸化消耗なし	酸化消耗なし	酸化消耗なし	$4.8 \times 10 \text{ g/m}^2$ (5 μm)
ZrB ₂ 被覆	酸化消耗なし	酸化消耗なし	酸化消耗なし	$8.2 \times 10 \text{ g/m}^2$ (6.2 μm)
備考	<p>表中の値は、大気中バーナー加熱試験および大気中レーザー加熱試験による酸化消耗量を示す。</p> <p>また、カッコ内は重量減少より計算した板厚減少量を示す。</p> <p>さらに、使用不能とは200 μmを裕に超えた1 mm以上の板厚減少を示す。</p>			

【0034】表1に示すように、HfB₂被覆およびZrB₂被覆を行った場合には、黒鉛材料の耐酸化性を著しく向上させることが可能であった。

【0035】次に、黒鉛材料の表面に、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、炭化ジルコニウム、炭化チタ

ン、および二硼化ハフニウム、二硼化ジルコニウム皮膜を形成した供試材について急速加熱を行って、表面皮膜の状況を調べたところ、表2に示す結果であった。

【0036】

【表2】

加熱温度 (℃)		1600	1800	2000	2200	2400	2600
供試材	基材+酸化ジルコニウム	◎	◎	○	×	—	—
	基材+酸化アルミニウム	◎	◎	◎	○	×	—
	基材+炭化ジルコニウム	◎	◎	◎	◎	○	×
	基材+炭化チタン	◎	◎	◎	◎	○	×
	基材+一硼化ハフニウム	◎	◎	◎	◎	◎	○
	基材+二硼化ジルコニウム	◎	◎	◎	◎	◎	○
	備考	◎ 割れないしは剥離なし ○ 割れないしは剥離若干あり × 割れないしは剥離あり					

【0037】表2に示すように、本発明に従って、黒鉛基材の表面に二硼化ハフニウムや二硼化ジルコニウムを主体とする皮膜を形成したものでは、基材と皮膜とが冶金的に接合していることから、急速加熱によっても皮膜の割れないしは剥離が生じがたく、皮膜の接合強度が著しく高いものであった。

【0038】さらにまた、黒鉛基材の表面にCVD-SiC被覆を形成した従来の図8に示すX線回折結果のSiC皮膜を有する複合材料について燃焼試験を行ったところ、10秒間の燃焼試験後においては、図9に示すように、組成の同定を行うのが困難なほどに表面の組成が変化しており、耐食性(耐エロージョン性)があまり良くないものであったのに対して、黒鉛基材の表面にHfB₂被覆を形成した本発明例の複合材料では、同じく燃焼試験後において図10に示したX線回折結果となっていて、図4に示した燃焼試験前の組成と図10に示した燃焼試験後の組成はともにHfB₂のみから構成されており、燃焼試験によっても表面は変化を受けなかったことが明らかであって、耐食性(耐エロージョン性)に著しく優れたものであることが認められた。

【0039】

【発明の効果】本発明に係わる炭素質部材は、請求項1に記載しているように、所要表面に、二硼化ハフニウム(HfB₂)および二硼化ジルコニウム(ZrB₂)のうち少なくともいずれかを主体とする表面皮膜が被覆されているものとしているので、基材および表面皮膜の耐熱性が著しく優れていると共に、耐食性(耐エロージョン性)にも著しく優れ、しかも、表面皮膜に割れや剥離などの不具合が生じがたい高品質の炭素質部材を提供することが可能であるという格別顕著な効果がもたらされ、

る。

【0040】そして、本発明に係わる炭素質部材の実施態様においては、請求項2に記載しているように、炭素質部材が黒鉛よりなるものとしたり、請求項3に記載しているように、炭素質部材が炭素繊維/炭素よりなるものとしたりしており、これによって、黒鉛や炭素繊維/炭素よりなる部材(部品、製品およびそれらの素材等)の耐食性(耐エロージョン性)をより一層向上したものとすることが可能となる。

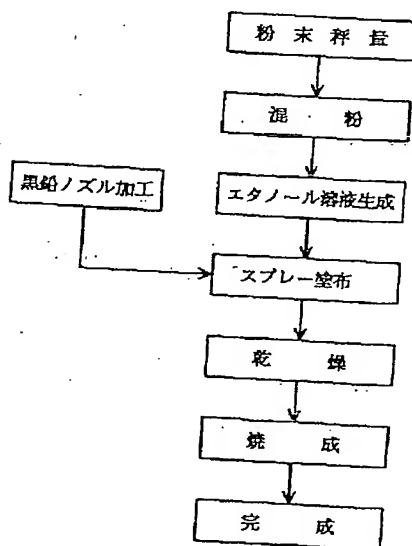
【0041】また、請求項4に記載しているように、炭素質部材がロケットのノズルであり、ノズルの内面に、二硼化ハフニウム(HfB₂)および二硼化ジルコニウム(ZrB₂)のうち少なくともいずれかを主体とする表面皮膜が被覆されているものとすることによって、ロケットのノズルの耐食性(耐エロージョン性)をより一層向上したものにすることが可能であると共に、高温の燃焼ガスによってノズルが溶融するおそれをなくすることが可能であるという優れた効果がもたらされる。

【0042】また、本発明に係わる表面被覆方法は、請求項5に記載しているように、炭素質部材の所要表面で、酸化ハフニウム(HfO₂)および/または酸化ジルコニウム(ZrO₂)と炭化硼素(B₄C)とを反応させて、炭素質部材の所要表面に、二硼化ハフニウム(HfB₂)および/または二硼化ジルコニウム(ZrB₂)を主体とする表面皮膜を被覆するようにしているので、炭素質部材の所要表面で、二硼化ハフニウムおよび/または二硼化ジルコニウムのコーティングにより単に堆積して表面皮膜を形成しているのではなく、二硼化ハフニウムおよび/または二硼化ジルコニウムを主体とする表面皮膜が基材である炭素質材料と冶金的に接合し

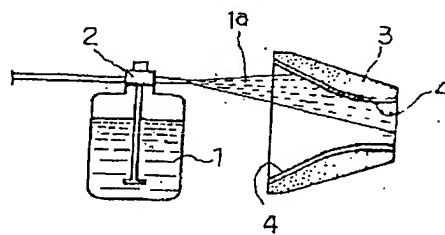
ているものとしてすることができ、炭素質部材の内部に二酸化ハフニウムおよび／または二酸化ジルコニウムが深く浸透しているものとしてすることができることから、基材と表面皮膜との間の接合強度が著しく高いものとしてすることができ、機械的衝撃や熱的衝撃によっても表面皮膜が基材表面から簡単に剥離しがたい著しく優れたものとしてすることが可能である。

【0043】そして、本発明に係わる表面被覆方法の実施態様においては、請求項6に記載しているように、炭素質部材の所要表面に、酸化ハフニウム(HfO_2)および／または酸化ジルコニウム(ZrO_2)と炭化硼素(B_4C)との混合物を塗布したのち、焼成して、炭素質部材の所要表面に、二酸化ハフニウム(HfB_2)および／または二酸化ジルコニウム(ZrB_2)を主体とする表面皮膜を被覆するようにしているので、著しく簡便な方法によって、炭素質部材の表面に、二酸化ハフニウムおよび／または二酸化ジルコニウムを主体とする表面皮膜を生成させることが可能であり、しかも、この表面皮膜は基材表面から深く浸透していて冶金的に接合したものとすることが可能であることから、接合強度が著しく高く、剥離を生じがたいものとしてすることが可能であり、請求項7に記載しているように、ロケットのノズルや燃焼室あるいは飛翔体のリーディングエッジなどにおける耐熱、耐酸化、耐食性を著しく向上したものにすることが可能であると共に、表面皮膜の割れや剥離を生じがたいものとしてすることが可能であるという顕著な効果もたらされる。

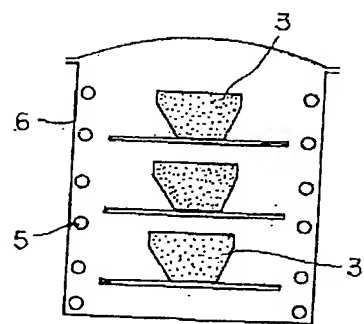
【図1】



【図2】



【図3】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による表面被覆方法の工程を示す説明図である。

【図2】黒鉛ノズルの内面に $\text{HfO}_2 + \text{B}_4\text{C}$ 粉末を塗布する要領を示す説明図である。

【図3】内面に $\text{HfO}_2 + \text{B}_4\text{C}$ 粉末を塗布した黒鉛ノズルを焼成する要領を示す説明図である。

【図4】 HfB_2 を主体とする表面皮膜の最表面におけるX線回折結果を示す説明図である。

10 【図5】 HfB_2 を主体とする表面皮膜の中間部におけるX線回折結果を示す説明図である。

【図6】 HfB_2 を主体とする表面皮膜が生成された黒鉛ノズル表面の光学顕微鏡観察結果を示す写真の模写図である。

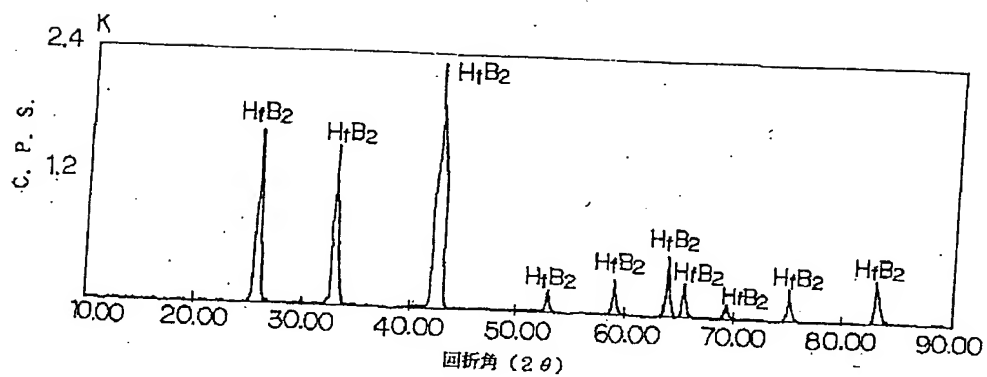
【図7】 B_4C 添加量と生成温度による HfB_2 主体の表面皮膜の接合状態への影響を調べた結果を例示する説明図である。

20 【図8】従来のCVD- SiC 被覆を形成した複合材料の表面皮膜の燃焼試験前におけるX線回折結果を示す説明図である。

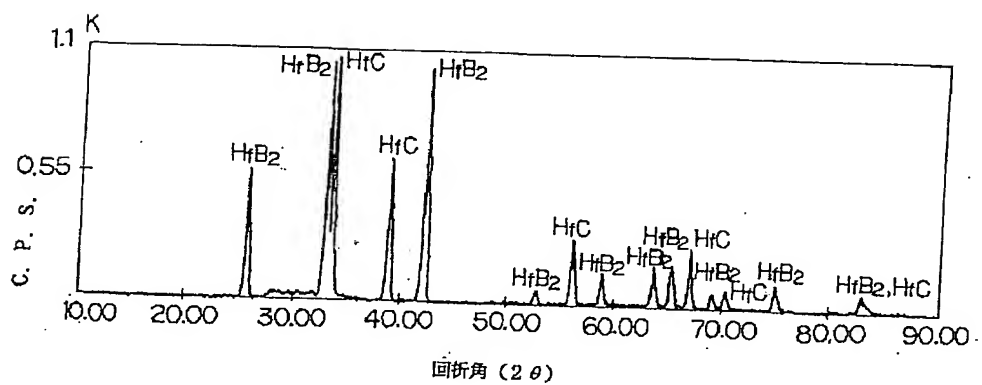
【図9】従来のCVD- SiC 被覆を形成した複合材料の表面皮膜の燃焼試験後におけるX線回折結果を示す説明図である。

【図10】本発明例の HfB_2 被覆を形成した複合材料の表面皮膜の燃焼試験後におけるX線回折結果を示す説明図である。

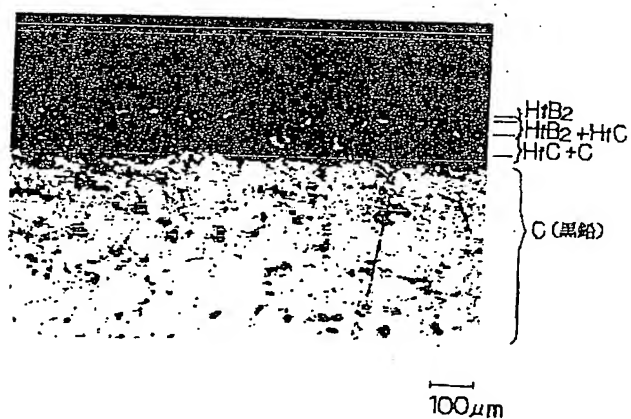
【図4】



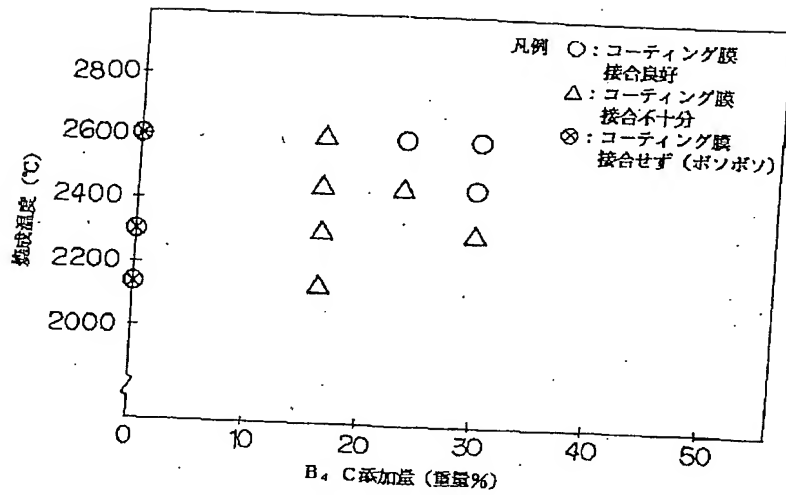
【図5】



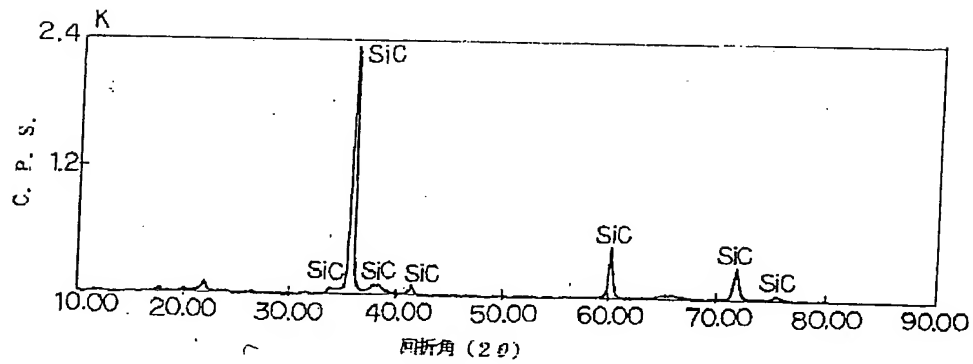
【図6】



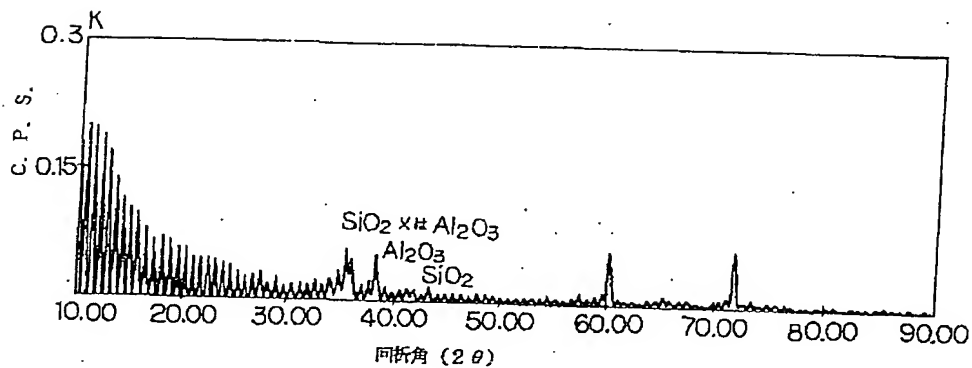
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

